

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-088050

(43)Date of publication of application : 29.03.1994

(51)Int.Cl.

C09D 11/16

(21)Application number : 04-265509

(71)Applicant : PILOT INK CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1992

(72)Inventor : KONDO MASAHIRO
MATSUBARA NOBUO

(54) WATER-BASE INK COMPOSITION FOR WRITING UTENSIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a water-base ink compsn. for writing utensil wherein the pigment dispersion is long stable by compounding a pigment, a specific heteropolysaccharide, water, a water-sol. org. solvent, and an aq. medium contg. a specified amt. of water.

CONSTITUTION: The compsn. comprises a pigment (e.g. carbon black), an org.- acid-modified heteropolysaccharide which consists of basic units derived from glucose/galactose/pyruvic acid (salt)/succinic acid (salt)/acetic acid in a molar ratio of (5-8)/(1-2)/(0.5-2)/(0.5-2)/(0.5-1) and has an average mol.wt. of about 1,000,000-8,000,000, water, a water-sol. org. solvent (e.g. diethylene glycol), and an aq. medium contg. at least 50wt.% water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3151547

[Date of registration]

26.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-88050

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)IntCl.⁵

C 0 9 D 11/16

識別記号

PUC

庁内整理番号

7415-4J

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-265509

(22)出願日 平成4年(1992)9月7日

(71)出願人 000111890

パイロットインキ株式会社

愛知県名古屋市昭和区緑町3-17

(72)発明者 近藤 正広

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地

パイロットインキ株式会社内

(72)発明者 松原 延夫

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地

パイロットインキ株式会社内

(54)【発明の名称】 筆記具用水性インキ組成物

(57)【要約】

【目的】長期間の経時後も着色剤の安定な分散又は溶解状態を維持し、ボールペンでの筆記によりかかる剪断力で易流動性を示す高粘度の筆記具用水性インキを得る。

【構成】必須成分として着色剤、構成単糖がグルコースとガラクトースの有機酸修飾ヘテロ多糖体であるサクシノグリカン、及び水が50重量%以上を占める水性媒体を含有してなる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 必須成分として (イ)着色剤、(ロ)グルコース/ガラクトース/ビルビン酸又はその塩/こはく酸又はその塩/酢酸がモル比5〜8/1〜2/0.5〜2/0.5〜2/0.5〜1で構成されている基本単位からなる平均分子量約100万乃至約800万の有機酸修飾ヘテロ多糖体、及び (ハ)水と水溶性有機溶剤を含み、水が50重量%以上を占める水性媒体を含有してなる筆記具用水性インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は筆記具用水性インキ組成物に関し、詳細には特にボールペンに適する水性インキに関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりボールペンは高粘度の油性インキを適用した油性ボールペンと低粘度の水性インキを適用した水性ボールペンが主流であったが、近年水性ボールペン用に高粘度水性インキが提案されてきている。それら高粘度水性インキは弱い剪断力がかけられている限りでは高粘性を維持しているが、ボールペンでの筆記時のボールの回転により生じる剪断力のような高剪断力がかけられた場合、低い粘性を呈するものである。前記提案の例として、特公昭64-8673号では水性インキの高粘性化のためにキサンタンガムの適用を開示しており、特開平4-214782号ではウェランガムの適用を開示している。しかしながら、これらガム類を適用した水性インキでは着色剤である顔料の分散安定性を長期間維持するのは難しく、それらインキを用いたボールペンでの経時後の筆記時には筆跡の淡色化や逆に過度の濃色化現象が生じたり、ひどい場合には顔料の凝集によるペン先でのインキ詰まりを起こして筆記ができないことさえる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は長期間の経時後も着色剤の分散状態又は溶解状態に悪影響を及ぼすことのない高粘度水性インキを提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は必須成分として (イ)着色剤、(ロ)グルコース/ガラクトース/ビルビン酸又はその塩/こはく酸又はその塩/酢酸がモル比5〜8/1〜2/0.5〜2/0.5〜2/0.5〜1で構成されている基本単位からなる、平均分子量約100万乃至約800万の有機酸修飾ヘテロ多糖体（以下、サクシノグリカンと略称する）、及び (ハ)水と水溶性有機溶剤を含み、水が50重量%以上を占める水性媒体を含有してなる筆記具用水性インキ組成物を提案するものである。前記サクシノグリカンは前記モル比のグルコースとガラクトースからなる、側鎖を有するヘテロ多糖体を骨

2

格とし、側鎖末端の単糖の4位と6位の炭素にビルビン酸がケタール結合しており、酢酸及びこはく酸の1ケのカルボキシル基が構成単糖のフリーの水酸基とエステル結合した形態であり、ビルビン酸及びこはく酸のフリーのカルボキシル基はナトリウム、カリウム又はカルシウム塩の形態であってもよい。これらサクシノグリカンはインキ組成中0.01乃至8重量%、好ましくは0.1乃至4重量%の範囲で用いられる。着色剤には通常水性インキに適用される顔料及び染料が用いられる。顔料としてはカーボンブラック、酸化鉄等の無機顔料、アゾ系、アンスラキノン系、縮合ポリアゾ系、チオインジゴ系、金属錯塩、フタロシアニン系、ペリノン・ペリレン系、ジオキサジン系、キナクリドン系有機顔料があげられる。染料としては、エオシン(C. I. 45380)、アシッドフロキシン(C. I. 45410)、エリスロシン(C. I. 45430)、タートラジン(C. I. 19140)、サンセトイエローFCF(C. I. 15985)、アシッドローダミン(C. I. 45100)、アシッドバイオレット6B(C. I. 42640)、ブリリアントブルーFCF(C. I. 42090)、ウォーターブラックR510(C. I. 50420)等の酸性染料、ダイレクトファーストイエローGC(C. I. 29000)、バイオレットB(C. I. 27905)ダイレクトスカイブルー5B(C. I. 24400)、ブラックG(C. I. 135255)等の直接染料、ローダミンB(C. I. 45170)、ローダミン6GDN(C. I. 45160)、メチルバイオレット(C. I. 42535)ピクトリアブルーBOH(C. I. 42595)等の塩基性染料があげられる。これら着色剤はインキ組成中1乃至25重量%、好ましくは2乃至15重量%の範囲で用いられる。水性媒体は水と水溶性有機溶剤を含み、水が50重量%以上を占める。前記水溶性有機溶剤としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、チオジエチレングリコール、グリセリン、トリエタノールアミン等があげられ、それらはペン先でのインキの乾燥抑制、筆跡の耐水性の付与または染料の溶解助剤等の目的に応じて選択され、インキ組成中5乃至30重量%の範囲で用いられる。その他、水性媒体にはインキの流動性の向上や顔料の分散安定化のための各種界面活性剤、筆跡の滲み防止や顔料の保護コロイドとしての目的でポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、水溶性アクリル樹脂、アラビアガム等の水溶性樹脂、潤滑剤、保湿剤、防腐剤及び防錆剤等が必要に応じて添加される。

【0005】

【作用】前記組成の水性インキは、ゲル状であり、激しい攪拌により流動性を呈する。従って、高粘度油性インキを適用した油性ボールペンと同様の機構、即ちインク吸蔵体、弁機構、ペン芯（インキ貯蔵部から過度に押し

出されたインキを一時的に貯留し、空気交替を調節する調節体)等の部材を要しないペン先とインキ貯蔵部としてのパイプからなる簡単な機構のボールペン用として利用される。

【0006】

【実施例】実施例1～6及び比較例1～4の試料インキを調製し、直後(初期)及び2ヶ月後の分散顔料の粒子径の測定及び各試料インキを前記油性ボールペンと同様の機構のボールペンに充填し、直後に筆跡をとった後、ペン先下向き2ヶ月放置後に筆記試験を行った。分散顔料*10

* 料の粒子径は液相沈降法を基本原理とする光透過法により測定された。試料インキは、所定量の水中に攪拌しつつサクシノグリカン(比較例インキではキサンタンガムまたはウェランガム)を徐々に加え、均質に溶解後、着色剤、水溶性有機溶剤及びその他の添加剤を投入し、均質に溶解または分散させることにより調製された。表1に実施例インキの組成及び試験結果を示し、表2に比較例インキの組成及び試験結果を示す。

【表1】

原 料 名			実 施 例					
		注	1	2	3	4	5	6
着 色 剤	黒色顔料ペースト A	①	40.0					
	赤色顔料ペースト	②		43.0				
	青色顔料ペースト	③			30.0			
	黒色顔料ペースト B	④				17.0		
	黒色染料	⑤					7.0	
	朱色染料(エオシン)							3.0
	桃色染料(フロキシン)							1.5
ガ ム 類	サクシノグリカン	⑥	0.4	1.5	0.4	3.0	0.5	3.5
水 性 媒 体	ジエチレングリコール						10.0	10.0
	グリセリン		10.0	10.0		5.0	10.0	
	エチレングリコール			10.0	10.0	5.0		10.0
	保湿剤(尿素)		10.0		8.0	8.0		
	燐酸エステル系潤滑剤	⑦	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	防腐剤	⑧	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	防錆剤	⑨	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	水		38.3	34.2	50.3	60.7	71.2	70.7
試 験 項 目	顔料の初期平均粒子径(μm)		0.09	0.12	0.10	0.08	—	—
	2ヶ月後の平均粒子径(μm)		0.09	0.13	0.10	0.09	—	—
	ペン充填2ヶ月後の筆記状態		○	○	○	○	○	○

【表2】

5			6			
原 料 名			比 較 例			
		注	1	2	3	4
着 色 剤	黒色顔料ペースト A	①	40.0			
	赤色顔料ペースト	②		43.0		
	青色顔料ペースト	③			30.0	
	黒色顔料ペースト B	④				17.0
	黒色染料	⑤				
	朱色染料 (エオシン)					
	桃色染料 (フロキシソ)					
ガ ム 類	キサントタンガム		0.3			0.45
	ウェランガム			0.4	1.0	
水 性 媒 体	ジエチレングリコール					
	グリセリン		10.0	10.0		5.0
	エチレングリコール			10.0	10.0	5.0
	保湿剤 (尿素)		10.0		8.0	8.0
	燐酸エステル系潤滑剤	⑦	1.0	1.0	1.0	1.0
	防錆剤	⑧	0.2	0.2	0.2	0.2
	防錆剤	⑨	0.1	0.1	0.1	0.1
	水		38.4	35.3	49.7	63.2
試 験 項 目	顔料の初期平均粒子径 (μm)		0.09	0.12	0.10	0.08
	2ヶ月後の平均粒子径 (μm)		0.26	0.20	0.56	0.32
	ペン充填 2ヶ月後の筆記状態		△	△	×	×

【0007】表中の組成の数値は総て重量部で表されており、原料の内容は注番号に従って以下に説明する。

- ① カーボンブラック15重量%、ポリビニルアルコール4重量%、残部水からなる水性顔料分散体 30
- ② キナクリドンレッドE (C. 1. ビグメントレッド209) 14重量%、ポリビニルアセタール12重量%、残部水からなる水性顔料分散体
- ③ インダンスロブルー (C. 1. ビグメントブルー60) 20重量%、アニオン性界面活性剤4重量%、残部水からなる水性顔料分散体
- ④ カーボンブラック35重量%、ノニオン性界面活性剤5重量%、残部水からなる水性顔料分散体
- ⑤ 商品名ウォーターブラックR510 (C. 1. 50 420) (オリエント化学工業株式会社) 40
- ⑥ 商品名レオザン (三晶株式会社)、平均分子量約600万のサクシノグリカン
- ⑦ 商品名ブライサーフM208B (第一工業製薬株式会社)
- ⑧ 商品名プロキセルXL-2 (英国ICI社)
- ⑨ 商品名ベルゾンクリスタル120 (大和化成株式会

社)

尚、2ヶ月放置後の筆記試験結果の項の記号の意味は以下のとおり。

○：初期の筆跡と変わらず、良好な筆記ができた。

△：初期に比較して過度に濃い筆跡を与え、筆記感も不良。

×：筆記不能（顔料が凝集してペン先のインキ流出路を塞いだ）。

【0008】

【発明の効果】表1及び表2の結果にみられるとおり、キサントタンガムやウェランガムを用いた高粘度水性インキである比較例インキは、経時により分散顔料の粒子径が大きくなっており、これは分散顔料が互いに凝集して粗大粒子を形成していることを示し、それによりボールペンでの筆記不良を生起しているが、本発明の水性インキでは経時後も分散顔料の粒子径は初期の粒子径と実質的に変化なく、安定な分散状態を維持しており、ボールペンでの経時後の筆記状態も初期と変わらず良好である。